

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshiki NANYA, et al.

SERIAL NO: 09/964,622

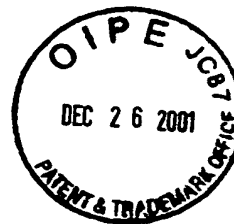
GAU:

EXAMINER:

FILED: September 28, 2001

FOR: TONER, DEVELOPER AND CONTAINER FOR THE DEVELOPER, AND METHOD OF AND APPARATUS FOR FORMING AN IMAGE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

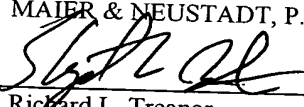
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-296128	September 28, 2000
Japan	2001-077761	March 19, 2001
Japan	2001-151460	May 21, 2001
Japan	2001-254137	August 24, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.
Richard L. Treanor

Registration No. 36,379

Stephen Baxter

32884



22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/98)



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月19日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-077761

出 願 人

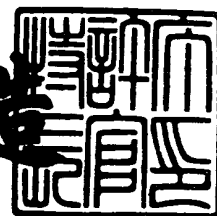
Applicant(s):

株式会社リコー

2001年 9月10日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3083175

【書類名】 特許願

【整理番号】 0008677

【提出日】 平成13年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/06

【発明の名称】 電子写真用トナー、現像剤、該現像剤を収納した容器、
画像形成装置及び画像形成方法

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 南谷 俊樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 伏見 寛之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 内野倉 理

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 加藤 光輝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

【氏名】 八木 慎一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000006747

【氏名又は名称】 株式会社リコー

【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

特 2 0 0 1 - 0 7 7 7 6 1

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用トナー、現像剤、該現像剤を収納した容器、画像形成装置及び画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び負帯電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂がポリエステル及び／又はポリオールであり、該負帯電制御剤が、揮発分が 5 % 以下であり、かつスルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びにアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタアクリル酸エステルモノマー及び／又は芳香族ビニルモノマーを構成単位として含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【請求項 2】 前記スルホン酸基含有モノマーの繰り返し単位が前記樹脂負帯電制御剤重量に対して 1 ～ 3 0 重量%、前記電子吸引基を有する芳香族モノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対して 1 ～ 8 0 重量%、前記アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタアクリル酸エステルモノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対して 1 0 ～ 8 0 重量%、芳香族ビニルモノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対して 0 ～ 3 0 重量%の割合で含まれることを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用トナー。

【請求項 3】 該樹脂負帯電制御剤の分散粒子径が、長径 0. 0 5 ～ 1. 5 0 μm 、短径 0. 0 2 ～ 1. 0 0 μm であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の電子写真用トナー。

【請求項 4】 前記電子吸引基を有する芳香族モノマーが、塩素原子又はニトロ基により置換された、フェニルマレイミド置換体及び／又はフェニルイタコンイミド置換体であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 5】 前記樹脂負帯電制御剤のフローテストによる見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g} / \text{cm} \cdot \text{s}$) となる温度が 8 5 ～ 1 1 0 $^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 6】 前記樹脂負帯電制御剤の重量平均分子量が 5 0 0 0 ～ 1 0 0 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の電子写真用トナ

一。

【請求項 7】 前記樹脂負帯電制御剤を、トナー粒子に対して 0.1～20 重量%含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 8】 前記結着樹脂の酸価が 20 KOHmg/g 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の電子写真用トナー。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の電子写真用トナーを用いた一成分現像剤。

【請求項 10】 請求項 1～8 のいずれかに記載の電子写真用トナーを用いた二成分現像剤。

【請求項 11】 キャリアが樹脂で被覆されていることを特徴とする請求項 10 記載の二成分現像剤。

【請求項 12】 請求項 9～11 のいずれかに記載の現像剤を収納した容器

【請求項 13】 請求項 12 記載の現像剤を収納した容器を搭載した画像形成装置。

【請求項 14】 潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程と、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程と、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法であって、かつ、現像剤として、請求項 9 記載の一成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 15】 潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程と、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程と、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法であって、かつ、該現像剤として、請求項 10 又は 11 記載の二成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】 前記現像工程において、現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成し、潜像保持体と接触又は非接触で現像することを特徴とする請求項 15 又は 16 記載の画像形成方法。

【請求項 1 7】 前記潜像形成工程において、形成される潜像が多色に分割された静電潜像であり、かつ、前記潜像保持体が該静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の潜像保持体であり、前記現像工程において、前記現像剤が静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の現像剤であり、かつ、静電潜像を、該複数の現像剤にそれぞれ対応した複数の潜像保持体上に、現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置を用いて現像し、前記転写工程において、複数の潜像保持体表面に前記転写体を当接し転写手段によって、現像されたトナー像を該転写体に順次静電転写することを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれかに記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等に於ける静電荷像を現像する為の現像剤に使用されるトナー、該トナーを使用する電子写真現像装置、及び画像形成方法に関する。

更に詳しくは直接又は間接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター及び、普通紙ファックス等に使用される電子写真トナー用外添剤、電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び電子写真現像装置に関する。更に直接又は間接電子写真多色画像現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター及び、フルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナー、電子写真用現像剤及び電子写真現像装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られて

いる。

【0003】

二成分現像方式は、トナー粒子がキャリア表面に付着することにより現像剤が劣化し、また、トナーのみが消費されるため現像剤中のトナー濃度が低下するので、キャリアとの混合比を一定割合に保持しなければならず、そのため現像装置が大型化するといった欠点がある。一方、一成分現像方式では、上記欠点無く、装置が小型化等の利点を有しているため、現像方式の主流になりつつある。

【0004】

近年、オフィスにおけるOA化、カラー化が一段と進み、従来の文字のみからなる原稿の複写だけではなく、パーソナルコンピュータで作成した、グラフ等を含む原稿をプリンターにて出力し、プレゼンテーション用の資料等として、多数枚複写する機会が増している。プリンター出力画像は、ベタ画像、ライン画像、ハーフトーン画像が多く、それにともない画像品質に求められる市場の要求が変化しつつあり、また、高信頼性等の要求も更に高まっている。

【0005】

従来、一成分系現像剤を用いた電子写真プロセスは、磁性トナーを用いる磁性一成分現像方式と、非磁性トナーを用いる非磁性一成分現像方式とに分類される。磁性一成分現像方式は、内部にマグネットなどの磁界発生手段を設けた現像剤担持体を用いて、マグネタイトなどの磁性体を含有する磁性トナーを保持し、層厚規制部材により、薄層化し現像するもので、近年小型プリンターなどで多数実用化されている。これに対して、非磁性一成分現像方式は、トナーが磁気力を持たないため、現像剤担持体にトナー補給ローラなどを圧接して現像剤担持体上にトナーを供給し、静電氣的に保持させ、層厚規制部材により、薄層化して現像するものであり、有色の磁性体を含有しないためカラー化に対応できるという利点があり、また現像剤担持体にマグネットを用いないため、より軽量化、低コスト化が可能となり、近年小型フルカラープリンター等で実用化されはじめている。

【0006】

しかしながら、一成分現像方式では、未だ改善すべき課題が多いのが現状である。二成分現像方式では、トナーの帯電、搬送手段としてキャリアを用い、トナ

一とキャリアは現像器内部において十分攪拌、混合された後現像剤担持体に搬送され現像されるため、比較的長時間の使用においても安定した帯電、搬送を持続することが可能であり、また、高速の現像装置にも対応しやすい。

【0007】

これに比べ、一成分現像方式ではキャリアのような安定した帯電、搬送手段がないため、長時間使用や高速化による帯電、搬送不良が起こりやすい。即ち一成分現像方式は現像剤担持体上へトナーを搬送した後、層厚規制部材にてトナーを薄層化させて現像するが、トナーと現像剤担持体、層厚規制部材などの摩擦帯電部材との接触・摩擦帯電時間が非常に短いため、キャリアを用いた二成分現像方式より低帯電、逆帯電トナーが多くなりやすい。特に非磁性一成分現像方法においては、通常少なくとも1つのトナー搬送部材によってトナー（現像剤）を搬送し、かつ、搬送されたトナーによって潜像担持体に形成された静電潜像を現像する手段が採られているが、その際、トナー搬送部材表面のトナーの層厚は極力薄くしなければならないとされている。このことは二成分系現像剤であってキャリアが非常に小径なものを用いる場合にも当て嵌まることであり、また、特に一成分系現像剤を使用しそのトナーとして電気抵抗の高いものを用いたときには、現像装置によってこのトナーを帯電させる必要があるため、トナーの層厚は著しく薄くされねばならない。このトナー層が厚いとトナー層の表面近くだけが帯電し、トナー層全体が均一に帯電されにくくなるからである。このため、トナーにはより迅速な帯電速度と適度な帯電量を維持する事が要求される。

【0008】

従来より、トナーの帯電を安定化させるために帯電制御剤の添加することが実施されている。帯電制御剤は、トナーの摩擦帯電量を制御し、その摩擦帯電量を維持する働きをする。負帯電性の代表的な帯電制御剤としては、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩、ジアゾ化合物、ホウ素による錯化合物などが挙げられ、正帯電性の代表的な帯電制御剤としては、四級アンモニウム塩化合物、イミダゾール化合物、ニグロシン、アジン系染料などが挙げられる。しかし、これらの帯電制御剤は、有色であるためカラートナーに使用したとき色相が変わってしまうという問題点がある。また、このような帯

電制御剤は結着樹脂への相溶性が悪いため、帯電に大きく関与しているトナー表面に存在しているものが脱離しやすく、トナーの帯電のバラツキや現像スリーブや感光体フィルミングなど汚染しやすい欠点がある。そのため従来においては、初期においては良好な画像が得られるが、徐々に画質が変化し、地汚れやボソツキが生じてくるという現象が生じ、特にカラー複写に応用し、トナーを補給しながら連続使用すると、トナーの帯電量が低下してきて、初期の複写画像の色調とは顕著に異なった画像となり、長期間の使用に耐えられず数千枚程度でプロセスカートリッジと呼ばれる作像ユニットを早期に交換しなくてはならない欠点を有していた。そのため環境に対する負荷も大きく、ユーザーの手間もかかっていた。更にこれらの多くにはクロム等の重金属が含まれるため、近年安全性の面から問題となりつつある。

【0009】

そこで上記問題を改善するものとして、特開昭63-88564号公報、特開昭63-184762号公報、特開平3-56974号公報、特開平6-230609号公報において、結着樹脂への相溶性、トナー定着像の透明性、安全性を改善した樹脂帯電制御剤が開示されている。これらの樹脂帯電制御剤は結着樹脂と相溶性が良いため、安定した帯電性、透明性に優れている。しかしこれらの樹脂帯電制御剤は、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩を用いたトナーと比較すると、帯電量、帯電速度が劣るという欠点がある。また、樹脂帯電制御剤の添加量を増やすことで帯電性は向上するが、トナー定着性（低温定着性、耐オフセット性）に悪影響を与える。さらにこれらの化合物は帯電量の環境安定性（耐湿度）が大きい。そのため地汚れ（かぶり）を生じやすいという問題もある。

【0010】

そこで、また、特開平8-30017号公報、特開平9-171271号公報、特開平9-211896号公報、特開平11-218965号公報では、スルホン酸塩基等有機酸塩を含むモノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーとの共重合体が提案されている。しかし、スルホン酸塩基等有機酸塩を含むモノマーに起因すると思われる吸湿性や粘着性により、十分な帯電量は確保されるが、結

着樹脂への分散が十分でなく、長時間に亘りトナーの帯電のバラツキ抑制や、現像スリーブや感光体フィルミングなどを防止する効果は十分でない。また、通常溶液重合、塊状重合など公知の重合方法により得られるトナー用結着樹脂の揮発分は、脱揮工程により 0.5～2.0 重量%であるが、この発明の樹脂負帯電制御剤はスルホン酸塩基等有機酸塩を含むモノマーに起因すると思われる水分や重合溶媒がより多く残り、揮発分は多くなる。そのため、樹脂負帯電制御剤自体の貯蔵安定性に問題がでたり、混練前の材料のブレ混合後静置すると凝集し、粉体輸送できなかつたりなどハンドリング上問題がある。また、結着樹脂への分散が十分でなく、長時間に亘りトナーの帯電のバラツキ抑制や、現像スリーブや感光体フィルミングなどを防止する効果も十分でなくなる。更にトナーの粉碎法における製造性では、粉碎機内の各部に固着するとともに単位時間当たりの粉碎処理量が少ない等、モノアゾ染料、サリチル酸、ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩・金属錯塩を帯電制御剤として用いた時より、生産性の低くなるという悪影響も見られた。

【 0 0 1 1 】

また、さらに結着樹脂であるスチレン系樹脂やポリエステル系樹脂への相溶性を向上するため、それぞれスルホン酸塩基等有機酸塩を含むモノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーと、結着樹脂がスチレン系樹脂の時はスチレン系モノマーに、結着樹脂がポリエステル系樹脂の時はポリエステル系モノマーとの共重合体も提案されているが、長期間にわたる帯電量の維持、現像スリーブや感光体フィルミング防止効果は十分でない。特にフルカラートナー用結着樹脂としては、発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対しては不十分である。

【 0 0 1 2 】

さらに、近年プリンター需要が拡大し、装置の小型化、高速化や低コスト化が進み、装置にはより高い信頼性と長寿命化が要求され始めており、トナーにも諸特性を長期にわたり維持できることが求められているが、これらの樹脂帯電制御剤ではその帯電制御効果を維持できず、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）を汚染しトナーの帯電性能が低下したり、感光体フィルミングすると

いう問題があった。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の実情を鑑み、結着樹脂への分散性、トナー定着画像の透明性、安全性に優れるという樹脂帯電制御剤の利点を損なうことなく、前記の問題点を解決することを目的としてなされたものである。

即ち、本発明の目的は、長期に亘り使用してもトナーの帯電量及び搬送量が安定し、高画像濃度で地汚れが少ない高画像品質が得られる電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法を提供することである。特に、トナー搬送部材上（現像スリーブ）に層厚規制部材にてトナーの薄層を形成させ現像を行う一成分現像方式において、連続プリント後トナーの帯電性の変化がなく、初期画像と同等の画像品質が数万枚以上得られる電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法を提供することを目的とするものである。

【 0 0 1 4 】

また、本発明の他の目的は、長期の使用において、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）を汚染や感光体フィルミングを数万枚以上防止する電子写真用トナー、現像剤、画像形成方法を提供することにある。

さらにまた、本発明の他の目的は、長期の使用においても現像機内のトナー飛散の少ない電子写真用トナー、現像剤、画像形成方法を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、現像ユニットや感光体ユニットが長期に亘り使用できることにより、環境に対する負荷も小さくし、ユーザーの交換手間を少なくする電子写真用トナー、現像剤、画像形成方法を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、無色又は淡色の樹脂帯電制御剤を使用することによって色再現性の良好な電子写真用トナーを提供することにある。

さらにまた、本発明の別の目的は、トナーを混練、粉碎・分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着がなく、過粉碎されず単位時間当たりの粉碎処理量の多い等生産性の高い電子写真用トナーを提供することにある。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはかかる課題を解決すべく、樹脂帯電制御剤の構成成分と構成比に着目し、鋭意検討した結果、トナー用結着樹脂、特にフルカレートナー用結着樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対して、特定の構成成分と構成比を有する樹脂帯電制御剤を用いた場合に、高い帯電量とシャープな帯電分布が得られ、数万枚以上長期亘り現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染や感光体フィルミングを防止でき、また粉碎性の良好で生産性の高い電子写真用トナー、現像剤及び画像形成方法が得られるという知見を見出し、本発明に到達することができた。

【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明の上記課題は、下記の技術的手段により解決される。

（１）少なくとも結着樹脂、着色剤及び負帯電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂がポリエステル及び／又はポリオールであり、該負帯電制御剤が、揮発分が５％以下であり、かつスルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びにアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタアクリル酸エステルモノマー及び／又は芳香族ビニルモノマーを構成単位として含有することを特徴とする電子写真用トナー。

（２）前記スルホン酸基含有モノマーの繰り返し単位が前記樹脂負帯電制御剤重量に対して１～３０重量％、前記電子吸引基を有する芳香族モノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対して１～８０重量％、前記アクリル酸エステルモノマー及び／又はメタアクリル酸エステルモノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対して１０～８０重量％、芳香族ビニルモノマーの繰り返し単位が樹脂負帯電制御剤重量に対して０～３０重量％の割合で含まれることを特徴とする上記（１）に記載の電子写真用トナー。

（３）該樹脂負帯電制御剤の分散粒子径が、長径０．０５～１．５０μm、短径０．０２～１．００μmであることを特徴とする上記（１）又は（２）記載の電子写真用トナー。

（４）前記電子吸引基を有する芳香族モノマーが、塩素原子又はニトロ基により置換された、フェニルマレイミド置換体及び／又はフェニルイタコンイミド置換体であることを特徴とする上記（１）～（３）のいずれかに記載の電子写真用

トナー。

(5) 前記樹脂負帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が 10^4P ($10^4 \text{P} = 10^4 \text{g} / \text{cm} \cdot \text{s}$) となる温度が $85 \sim 110^\circ \text{C}$ であることを特徴とする上記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の電子写真用トナー。

(6) 前記樹脂負帯電制御剤の重量平均分子量が $5000 \sim 100000$ であることを特徴とする上記 (1) ～ (5) のいずれかに記載の電子写真用トナー。

(7) 前記樹脂負帯電制御剤を、トナー粒子に対して $0.1 \sim 20$ 重量%含有することを特徴とする上記 (1) ～ (6) のいずれかに記載の電子写真用トナー。

(8) 前記結着樹脂の酸価が $20 \text{KOHmg} / \text{g}$ 以下であることを特徴とする上記 (1) ～ (7) のいずれかに記載の電子写真用トナー。

(9) 上記 (1) ～ (8) のいずれかに記載の電子写真用トナーを用いた一成分現像剤。

(10) 上記 (1) ～ (8) のいずれかに記載の電子写真用トナーを用いた二成分現像剤。

(11) キャリアが樹脂で被覆されていることを特徴とする上記 (10) 記載の二成分現像剤。

(12) 上記 (9) ～ (11) のいずれかに記載の現像剤を収納した容器。

(13) 上記 (12) 記載の現像剤を収納した容器を搭載した画像形成装置。

(14) 潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程と、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程と、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法であって、かつ、現像剤として、上記 (9) 記載の一成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

(15) 潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程と、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程と、転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程とを少なくとも有する画像形成方法であって、かつ、該現像剤として、上記 (10) 又は (11) 記載の二成分現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

(16) 前記現像工程において、現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成し、潜像保持体と接触又は非接触で現像することを特徴とする上記(15)又は(16)記載の画像形成方法。

(17) 前記潜像形成工程において、形成される潜像が多色に分割された静電潜像であり、かつ、前記潜像保持体が該静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の潜像保持体であり、前記現像工程において、前記現像剤が静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の現像剤であり、かつ、静電潜像を、該複数の現像剤にそれぞれ対応した複数の潜像保持体上に、現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置を用いて現像し、前記転写工程において、複数の潜像保持体表面に前記転写体を当接し転写手段によって、現像されたトナー像を該転写体に順次静電転写することを特徴とする上記(14)～(16)のいずれかに記載の画像形成方法。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の電子写真用トナーは、結着樹脂がポリエステル及び／又はポリオールであり、帯電制御剤が、単量体として少なくともスルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー及びアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを構成単位とする樹脂帯電制御剤である電子写真トナーである。

【0018】

本発明の樹脂帯電制御剤を構成するスルホン酸塩基含有モノマーとしては、芳香族スルホン酸塩基含有モノマー及び脂肪族スルホン酸塩基含有モノマー等が挙げられる。

【0019】

芳香族スルホン酸塩基含有モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩等が挙げられる。

【0020】

脂肪族スルホン酸塩基含有モノマーとしては、スチレンスルホン酸、スルホフェニルアクリルアミド、スルホフェニルマレイミド、及びスルホフェニルイタコンイミドなどのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩及び4級アンモニウム塩等が挙げられる。重金属（ニッケル、銅、亜鉛、水銀、クロムなど）の塩は安全性の面から好ましくない。

【0021】

電子吸引基を有する芳香族モノマーとしては、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、フルオロスチレン、ニトロスチレン、シアンスチレン等のスチレン置換体、クロロフェニル（メタ）アクリレート、ブロモフェニル（メタ）アクリレート、ニトロフェニル（メタ）アクリレート、クロロフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート等のフェニル（メタ）アクリレート置換体、クロロフェニル（メタ）アクリルアミド、ブロモフェニル（メタ）アクリルアミド、ニトロフェニル（メタ）アクリルアミド等のフェニル（メタ）アクリルアミド置換体、クロロフェニルマレイミド、ジクロロフェニルマレイミド、ニトロフェニルマレイミド、ニトロクロロフェニルマレイミド等のフェニルマレイミド置換体、クロロフェニルイタコンイミド、ジクロロフェニルイタコンイミド、ニトロフェニルイタコンイミド、ニトロクロロフェニルイタコンイミド等のフェニルイタコンイミド置換体、クロロフェニルビニルエーテル、ニトロフェニルビニルエーテルなどのフェニルビニルエーテル置換体が挙げられる。特に、塩素原子又はニトロ基により置換されたフェニルマレイミド置換体及びフェニルイタコンイミド置換体が帯電性や耐フィルミング性の面で好ましい。

【0022】

アクリル酸エステル及び／又はメタアクリル酸エステルモノマーとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。

【0023】

芳香族ビニルモノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。

【0024】

本発明の樹脂帯電制御剤を構成するモノマーとして、スルホン酸塩基含有モノマーを添加することにより、樹脂帯電制御剤の負帯電付与効果が向上するが、吸湿性のためトナーの環境安定性（温湿度安定性）が低下するので、電子吸引基を有する芳香族モノマー等で共重合体として用いることは一般に知られているが、数千枚程度の使用であればよいが、数万枚以上の長期間使用するには、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染や感光体フィルミングが発生し、トナーの帯電安定性や高画像品質の維持が十分でなく、生産性も低下するという問題がある。かかる欠点を補うべく、フルカラートナー用結着樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂に対して、スルホン酸塩基含有モノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマー及びアクリル酸エステル及び／又はメタアクリル酸エステルモノマーの3種のモノマーを含有する共重合体を樹脂帯電制御剤として用いることにより、長期に亘り帯電、環境安定性に優れ、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染がなく薄層形成の良く、感光体フィルミングを防止し、高画像品質が維持され、生産性の高い電子写真用トナーが得られるのである。

【0025】

これらの効果は以下に述べる理由からであるものと推定される。すなわち、スルホン酸塩基含有モノマーと電子吸引基を有する芳香族モノマーを併用により、負帯電付与効果が高められ、アクリル酸エステル及び／又はメタアクリル酸エステルモノマーを使用することにより、更に帯電の環境安定性を高めるとともに樹脂硬度が高くなり、粉碎性が良くなるとともに、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染がなく、感光体フィルミングを防止効果が向上し、更にフルカラートナー用結着樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂と組み合わせることにより、適度な分散性が得られ、帯電分布がシャープな電子写真用トナーが得られる。

【0026】

本発明の樹脂帯電制御剤におけるモノマーの構成比は、スルホン酸基含有モノマーが1～30重量%、さらに好ましくは2～20重量%である。スルホン酸基含有モノマーが1重量%未満であると、帯電の立上りや帯電量が十分でなく、画像に影響を及ぼしやすい。また30重量%を超えると帯電の環境安定性が悪化し、高温高湿時帯電量が低く、低温低湿時帯電量が高くなり、トナーの帯電安定性や高画像品質の維持が十分でない。さらに現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染や感光体フィルミングが発生しやすく、混練・粉碎工法でのトナー製造時の生産性も低下するという問題がある。

【0027】

電子吸引基を有する芳香族モノマーは、1～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%である。電子吸引基を有する芳香族モノマーが1重量%未満であると、帯電量が十分でなく、地汚れやトナー飛散が発生しやすい。また80重量%を超えるとトナー中への分散が悪く、トナーの帯電分布が広くなり、地汚れやトナー飛散が発生しやすく、高画像品質の維持が十分でない。

【0028】

アクリル酸エステル及び／又はメタアクリル酸エステルモノマーは、10～80重量%、さらに好ましくは20～70重量%である。アクリル酸エステル及び／又はメタアクリル酸エステルモノマーが10重量%未満であると、十分な帯電の環境安定性が得られず、また、混練・粉碎工法でのトナー製造時の粉碎性が十分でなく、現像スリーブや層厚規制部材（ブレードやローラ）の汚染や、感光体フィルミングを十分防止できない。80重量%を超えると、帯電の立上りや帯電量が十分でなく、画像に影響を及ぼしやすい。

【0029】

芳香族ビニルモノマーは、0～30重量%、さらに好ましくは3～20重量%である。芳香族ビニルモノマーが30重量%を超えると、樹脂が固くなり、トナー中での分散性が低下し、帯電分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。さらに、トナーの定着性、特にカラートナーの混色時の発色性が不良となる。

【0030】

これらの組合せの樹脂帯電制御剤は、更にフルカレートナー用結着樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂と組み合わせることにより、適度な分散性が得られ、帯電分布がシャープな電子写真用トナーが得られ、長期の帯電安定性及び高画像品質が得られる。

【 0 0 3 1 】

本発明の樹脂負帯電制御剤は、その揮発分が5重量%以下であることが好ましい。前記揮発分が5重量%を超えると、本発明の樹脂負帯電制御剤はスルホン酸塩基等有機酸塩を含むモノマーに起因すると思われる水分や重合溶媒の残留物により、樹脂負帯電制御剤自体の貯蔵安定性に問題がでたり、混練前の材料のプレ混合後静置すると凝集し、粉体輸送できなかつたりなどハンドリング上問題がある。また、結着樹脂への分散が十分でなく、長時間に亘りトナーの帯電のバラツキ抑制や、現像スリーブや感光体フィルミングなどを防止する効果も十分でなくなる。更にトナーの粉碎法における製造性では、粉碎機内の各部に固着するとともに単位時間当たりの粉碎処理量が少ない等、モノアゾ染料、サリチル酸ナフトエ酸、ジカルボン酸の金属塩、金属錯塩を帯電制御剤として用いたときより、生産性の低くなるという悪影響も見られる。

【 0 0 3 2 】

本発明の樹脂帯電制御剤のフローテスターによる見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が $85\sim 110^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 85°C 未満であると、トナー中での適度な分散性が得られず、帯電が低下するだけでなく、貯蔵安定性も不良となり固化（凝集）しやすく、混練、粉碎・分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着が発生しやすく、生産性を劣化させる。また、 110°C を超えるとトナー中での分散性が低下し、帯電分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。さらに、トナーの定着性、特にカレートナーの混色時の発色性が不良となる。見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度は、フローテスターを用いて荷重 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 、オリフィス $1\text{mm}\times 1\text{mm}$ 、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で粘度測定し、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度を読み取った値である。フローテスターとしては島津製作所CFT-500型を用いることが

できる。

【0033】

本発明の樹脂帯電制御剤の数平均分子量は、5,000～100,000であることが好ましい。5,000未満であると、トナー中での適度な分散性が得られず、帯電が低下するだけでなく、混練、粉碎・分級する生産工程から得る方法において、粉碎工程での固着が発生しやすく、生産性を劣化させる。また、100,000を超えるとトナー中での分散性が低下し、帯電分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすく、トナーの定着性、発色性が不良となる。

【0034】

これら樹脂負帯電制御剤の分散粒子径は、透過型電子顕微鏡で観察した場合に、長径0.05～1.50 μ m、短径0.02～1.00 μ mが好ましい。長径が1.50 μ m、短径が1.00 μ mを超えると、トナーの帯電分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。長径が0.05 μ m、短径が0.02 μ m以下であると、帯電の立上りや帯電量が十分でなく、画像に影響を及ぼしやすい。なお、このときのトナーの重量平均径は6.0～8.0 μ mである。

【0035】

本発明の樹脂帯電制御剤の添加量は、トナー粒子に対して、0.1～20重量%が好ましく、さらに好ましくは0.5～10重量%である。前記添加量が0.1重量%未満の場合は、帯電の立上りや帯電量が十分でなく、画像に影響を及ぼしやすい。20重量%を超える場合は、分散が悪くなり、帯電分布が広くなり、地汚れや機内でのトナー飛散が発生しやすい。

【0036】

帯電制御剤としては、サリチル酸のクロム錯体又は塩、及びアルキルサリチル酸よりなる群から選ばれた少なくとも一種が挙げられる。

【0037】

本発明で用いられる結着樹脂は、フルカレートナー用結着樹脂として発色性、画像強度の点から好適なポリエステル樹脂やポリオール樹脂が用いられる。カラ

一画像は、数種のトナー層が幾重にも重ねられるため、トナー層が厚くなってしまい、トナー層の強度不足による画像の亀裂や欠陥が生じたり、適度な光沢が失われたりする。このことから適度な光沢や優れた強度を保持させるためポリエステル樹脂やポリオール樹脂が用いられる。

【0038】

ポリエステル樹脂は、一般に多価アルコールと多価カルボン酸とのエステル化反応により得ることができる。本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうちアルコールモノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコールトリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタジエンオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等のジオール類、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA、等のビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物、その他の二価のアルコール、又はソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトロール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、ジグリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、その他の3価以上の多価アルコールを挙げることができる。

【0039】

これらのモノマーのうち特に、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を主成分モノマーとして用いたものが好適に用いられる。

ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物を構成モノマーとして用いた場合、ビスフェノールA骨格の性質上、比較的高めのガラス転移点のポリエステルが得られ、耐コピーブロッキング性、耐熱保存性が良好となる。また、ビスフェノールA骨格両側のアルキル基の存在が、ポリマー中でソフトセグメントとして働き、トナー定着時の発色性、画像強度が良好となる。特にビスフェノールAア

ルキレンオキサイド付加物のうち、エチレン基、プロピレン基のものが好適に用いられる。

【 0 0 4 0 】

本発明におけるポリエステル樹脂を構成しているモノマーのうち酸モノマーとしては、3価以上の多官能モノマーも含めて、たとえばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸、又はn-ドデセニルコハク酸、n-ドデシルコハク酸等のアルケニルコハク酸類もしくはアルキルコハク酸類、これらの酸の無水物、アルキルエステル、その他の二価のカルボン酸、そして、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンポール三量体酸、及びこれらの無水物、アルキルエステル、アルケニルエステル、アリアルエステル、その他の3価以上のカルボン酸を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

ここで述べているアルキル基、アルケニル基又はアリアルエステルの具体例としては、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリメチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリエチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-ブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸イソブチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリn-オクチル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリ2-エチルヘキシル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリベンジル、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリス(4-イソプロピルベンジル)等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

ポリエステル樹脂の帯電性と酸価との関係はほぼ比例関係にあり、酸価が高くなれば、樹脂の負帯電性も大きくなることが知られており、同時に帯電の環境安

定性にも影響する。すなわち酸価が高いと、低温低湿下では帯電量が高くなり、高温高湿下では帯電量が低くなり、地汚れや画像濃度、色再現性の変化が大きくなり、高画像品質の維持が難しい。従って、ポリエステル樹脂の酸価は 20 KOH mg/g 以下が好ましくさらに、 5 KOH mg/g 以下が好適である。

【0043】

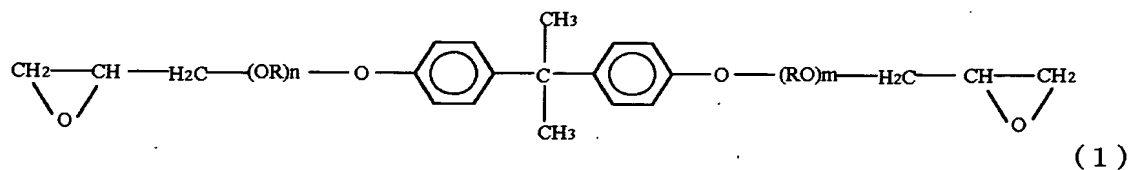
本発明で用いられるポリオール樹脂としては、帯電の環境安定性、定着安定性、カラー再現性、光沢安定性、定着後のカール防止性などの面から、エポキシ樹脂の末端をキャッピングし、かつ主鎖にポリオキシアルキレン部を持つものが好適である。例えば、両末端グリシジル基のエポキシ樹脂と両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物を、ジハライドやイソシアネート、ジアミン、ジオール、多価フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得ることができる。このうち2価のフェノールを反応させることが、反応安定性の点でもっとも好ましい。また、ゲル化しない範囲で、多価フェノール類や多価カルボン酸類を2価フェノールと併用することも好ましい。

【0044】

本発明で用いられる両末端グリシジル基の2価フェノールのアルキレンオキサイド付加物としては、たとえば、以下のものが例示される。

エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及び、これらの混合物とビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノールとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物を、エピクロロヒドリンやβ-メチルエピクロロヒドリンでグリシジル化して用いてもよい。特に、下記一般式(1)で表されるビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のグリシジルエーテルが好ましい。

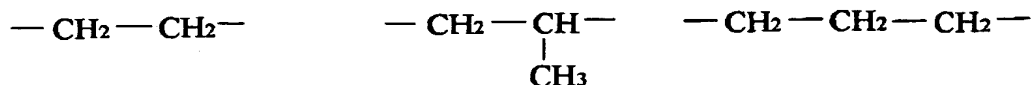
【化1】



前式中、Rは、下式で表される基を表し、また、n、mは繰り返し単位数であ

り、各々 1 以上であって $n + m = 2 \sim 6$ である。

【化 2】



【0 0 4 5】

トナーの流動特性、帯電特性等を改善する目的でトナー粒子と各種金属酸化物等の無機粉末等を混合して使用方法が提案されており、該無機粉末等外添剤と呼ばれている。また必要に応じて、該無機粉末表面の疎水性、帯電特性等を改質する目的で特定のシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、シリコンオイル、有機酸等で処理する方法、特定の樹脂を被覆する方法なども提案されている。

前記無機粉末としては、例えば、二酸化珪素（シリカ）、二酸化チタン（チタニア）、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化セリウム、酸化鉄、酸化銅、酸化錫等が知られている。

特にシリカや酸化チタン微粒子とジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコンオイル等の有機珪素化合物とを反応させシリカ微粒子表面のシラノール基を有機基で置換し疎水化したシリカ微粒子が用いられている。

【0 0 4 6】

本発明のトナーは、トナー粒子の体積平均粒径が $4 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、体積平均径 D_v と個数平均径 D_n の比、 D_v / D_n が 1.5 以下である事により初期画像品質との差異が少なくなる。

【0 0 4 7】

また、本発明のトナーは二成分現像剤に用いても、同様の効果を示す。本発明のトナーを二成分現像剤として用いる場合、キャリアとしては、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などのコーティング剤として用いたキャリア等を用いることができるが、シリコンコートキャリアが現像剤寿命の観点から優れている。

【0 0 4 8】

本発明のトナー（一成分現像剤及び二成分現像剤）は、例えば、以下の画像形成方法に用いることができる。

（１）潜像保持体上に潜像を形成する潜像形成工程、該潜像を現像剤担持体上の現像剤を用いて現像する現像工程、現像されたトナー像を転写体上に転写する転写工程、及び転写体上のトナー像を加熱定着する定着工程を少なくとも有する画像形成方法。

（２）本発明により、現像工程が、現像剤担持体上に現像剤の薄層を形成し、潜像保持体と接触又は非接触で現像する前記（１）の画像形成方法。

（３）潜像形成工程において、形成される潜像が多色に分割された静電潜像であり、かつ、前記潜像保持体が該静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の潜像保持体であり、前記現像工程において、前記現像剤が静電潜像の色にそれぞれ対応した複数の現像剤であり、かつ、静電潜像を、該複数の現像剤にそれぞれ対応した複数の潜像保持体上に、現像ロール及び該現像ロール上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色現像装置を用いて現像し、前記転写工程において、複数の潜像保持体表面に前記転写体を当接し転写手段によって、現像されたトナー像を該転写体に順次静電転写することを特徴とする前記（１）～（２）の画像形成方法。

【 0 0 4 9 】

本発明のトナーの着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー（10 G、5 G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NCG）、バルカンファストイエロー（5 G、R）、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4 R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーンミン BS

、パーマネントレッド（F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH）、ファストスカーレットVD、ベルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノンブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノンバイオレット、クロムグリーン、ジンクグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1～50重量部である。

【0050】

製造される現像剤に離型性を持たせる為に、製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40～120℃のものであり、特に50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法（DSC）によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば（10℃/min）で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

【0051】

本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70～150℃のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120～150℃のポリオレフィンが好ましい。

【0052】

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から1 μ mのものが好ましい。

【0053】

【実施例】

以下に実施例及び比較例を挙げて本発明について具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0054】

(帯電制御樹脂の合成例)

合成例1

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド350部及び2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸100部をジメチルホルムアルデヒド(DMF)中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として8時間共重合した。次いでアクリル酸n-ブチルを500部、スチレンを50部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として4時間グラフト重合した後、DMFを減

圧乾燥機により留去し、揮発分 1.1 wt %、重量平均分子量 25000、見掛け粘度が 10^4P ($10^4 \text{P} = 10^4 \text{g/cm} \cdot \text{s}$) となる温度が 96°C の帯電制御樹脂 A を得た。

【0055】

合成例 2

m-ニトロフェニルマレイミド 600 部及びパーフルオロオクタンスルホン酸 100 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 2-エチルヘキシルを 250 部、スチレンを 30 部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により留去し、揮発分 3.6 wt %、重量平均分子量 5300、見掛け粘度が 10^4P ($10^4 \text{P} = 10^4 \text{g/cm} \cdot \text{s}$) となる温度が 85°C の帯電制御樹脂 B を得た。

【0056】

合成例 3

3,4-ジクロロフェニルマレイミド 500 部及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 150 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n-ブチルを 350 部、 α -メチルスチレンを 250 部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により留去し、揮発分 0.5 wt %、重量平均分子量 98000、見掛け粘度が 10^4P ($10^4 \text{P} = 10^4 \text{g/cm} \cdot \text{s}$) となる温度が 110°C の帯電制御樹脂 C を得た。

【0057】

合成例 4

3,4-ジクロロフェニルマレイミド 400 部及びパーフルオロオクタンスルホン酸 200 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n-ブチルを 300 部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により留去し、揮発分 1.7 w

t %、重量平均分子量 50000、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が 105°C の帯電制御樹脂 D を得た。

【0058】

合成例 5

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド 400 部及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 100 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n-ブチルを 500 部、スチレンを 100 部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により留去し、揮発分 4.8 wt %、重量平均分子量 30000、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が 101°C の帯電制御樹脂 E を得た。

【0059】

合成例 6

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド 400 部及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 200 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 8 時間共重合した。次いでアクリル酸 n-ブチルを 200 部、スチレンを 400 部加え、溶解した後、DMF を減圧乾燥機により留去し、揮発分 0.6 wt %、重量平均分子量 115000、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が 110°C の帯電制御樹脂 F を得た。

【0060】

合成例 7

3, 4-ジクロロフェニルマレイミド 450 部及びパーフルオロオクタンズルホン酸 150 部をジメチルホルムアルデヒド (DMF) 中沸点下、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 3 時間共重合した。次いでアクリル酸メチルを 500 部加え、ジターシャリーブチルパーオキシドを開始剤として 4 時間グラフト重合した後、DMF を減圧乾燥機により留去し、揮発分 5.1 wt %、重量平均分子量 2800、見掛け粘度が 10^4P ($10^4\text{P} = 10^4\text{g}/\text{cm}\cdot\text{s}$) となる温度が 101°C の帯電制御樹脂 G を得た。

s) となる温度が 8 0 °C の帯電制御樹脂 G を得た。

【 0 0 6 1 】

(ポリエステル樹脂の合成例)

合成例 1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、流下式コンデンサー、冷却管付き 4 つ口セパラブルフラスコに、ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 7 4 0 g、ポリオキシエチレン (2, 2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 3 0 0 g、テレフタル酸ジメチル 4 6 6 g、イソドデセニル無水コハク酸 8 0 g、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸トリ n - ブチル 1 1 4 g をエステル化触媒とともに加えた。窒素雰囲気下で前半 2 1 0 °C まで常圧昇温し、後半 2 1 0 °C 減圧にて攪拌しつつ反応させた。酸価 2. 3 KOHmg / g、水酸基価 2 8. 0 KOHmg / g、軟化点 1 0 6 °C、Tg 6 2 °C のポリエステル樹脂を得た (以下ポリエステル樹脂 A という)。

【 0 0 6 2 】

合成例 2

ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 7 1 2 2 5 g、ポリオキシエチレン (2, 2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 1 6 5 g、テレフタル酸 5 0 0 g、イソドデセニル無水コハク酸 1 3 0 g、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸トリイソプロピル 1 7 0 g をエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例 1 と同様の装置、同様の処方にて反応させ、酸価 0. 5 KOHmg / g、水酸基価 2 5. 0 KOHmg / g、軟化点 1 0 9 °C、Tg 6 3 °C のポリエステル樹脂を得た (以下ポリエステル樹脂 B という)。

【 0 0 6 3 】

合成例 3

ポリオキシプロピレン (2, 2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 6 5 0 g、ポリオキシエチレン (2, 2) - 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン 6 5 0 g、イソフタル酸 5 1 5 g、イソオクテニルコハク酸 7 0 g、1, 2, 4 - ベンゼントリカルボン酸 8 0 g をエステル化触媒とと

もにフラスコに加えた。これらを合成例1と同様の装置、同様の処方にて反応させ、酸価19.5 KOHmg/g、水酸基価35.0 KOHmg/g、軟化点110℃、Tg60℃のポリエステル樹脂を得た（以下ポリエステル樹脂Cという）。

【0064】

合成例4

ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン714g、ポリオキシエチレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン663g、イソフタル酸648g、イソオクテニルコハク酸150g、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸100gをエステル化触媒とともにフラスコに加えた。これらを合成例1と同様の装置、同様の処方にて反応させ、酸価21.0 KOHmg/g、水酸基価24.0 KOHmg/g、軟化点128℃、Tg65℃のポリエステル樹脂を得た（以下ポリエステル樹脂Dという）。

【0065】

（ポリオール樹脂の合成例）

合成例1

攪拌装置、温度計、窒素導入口、冷却管付きセパラブルフラスコに、低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約360）378.4g、高分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂（数平均分子量：約2700）86.0g、ビスフェノールA型プロピレンオキサイド付加体のグリシジル化物（前記一般式（1）においてn+m：約2.1）191.0g、ビスフェノールF274.5g、p-クミルフェノール70.1g、キシレン200gを加えた。窒素雰囲気下で70～100℃まで昇温し、塩化リチウムを0.1839g加え、更に160℃まで昇温し減圧下でキシレンを留去し、180℃の反応温度で7～9時間重合させて、酸価0.0 KOHmg/g、水酸基価70.0 KOHmg/g、軟化点110℃、Tg62℃のポリオール樹脂を得た（以下ポリオール樹脂Aという）。

【0066】

合成例 2

合成例 1 の装置を用いて、低分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量：約 3 6 0）2 0 5 . 3 g、高分子ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（数平均分子量：約 3 0 0 0）5 4 . 0 g、ビスフェノール A 型プロピレンオキサイド付加体のグリシジル化物（前記一般式（1）において $n + m$ ：約 2 . 2）4 3 2 . 0 g、ビスフェノール F 2 8 2 . 7 g、p-クミルフェノール 2 6 . 0 g、キシレン 2 0 0 g を加えた。窒素雰囲気下で 7 0 ~ 1 0 0 °C まで昇温し、塩化リチウムを 0 . 1 8 3 g 加え、更に 1 6 0 °C まで昇温し減圧下でキシレンを留去し、1 8 0 °C の反応温度で 6 ~ 8 時間重合させて、酸価 0 . 0 K O H m g / g、水酸基価 5 8 . 0 K O H m g / g、軟化点 1 0 5 °C、T g 5 8 °C のポリオール樹脂を得た（以下ポリオール樹脂 B という）。

【 0 0 6 7 】

（トナーの製造方法）

本発明の製造方法は、少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤及び顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉碎又は分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

ここで言う製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは溶融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や引き続いて行われる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で原料と好ましくは副製品 1 に対しその他原材料 9 9 から副製品 5 0 に対し、その他原材料 5 0 の重量比率で混合するのが好ましい。

【 0 0 6 8 】

少なくとも結着剤樹脂、主帯電制御剤及び顔料、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽による通常の混合機などを用いて通常の条件で行えばよく、特に制限はない。

以上の混合工程が終了したら、次いで混合物を混練機に仕込んで溶融混練する

。溶融混練機としては、1軸、2軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製KTK型2軸押出機、東芝機械社製TEM型押出機、ケイ・シー・ケイ社製2軸押出機、池貝鉄工所社製PCM型2軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行うことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行うべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

【0069】

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉砕する。この粉砕工程においては、まず粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際、ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、ジェット気流中で粒子同士を衝突させて粉砕したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。

この粉砕工程が終了した後、粉砕物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の現像剤を製造する。

また、現像剤を調製する際には、現像剤の流動性や保存性、現像性、転写性を高めるために、以上のようにして製造された現像剤にさらに先に挙げた疎水性シリカ微粉末等の無機微粒子を添加混合してもよい。

外添剤の混合は一般の粉体の混合機が用いられるがジャケット等装備して、内部の温度を調節できることが好ましい。

外添剤に与える負荷の履歴を変えるには、途中又は漸次外添剤を加えていけばよい。もちろん混合機の回転数、転動速度、時間、温度などを変化させてもよい。はじめに強い負荷を、次に比較的弱い負荷を与えても良いし、その逆でも良い。

使用できる混合設備の例としては、V型混合機、ロッキングミキサー、レーディゲミキサー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサーなどが挙げられる。

【0070】

また、本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混

合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア 1 0 0 重量部に対してトナー 1 ~ 1 0 重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 2 0 ~ 2 0 0 μ m 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。またポリビニル及びポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂及びスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂及びポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー等が使用できるが、現像剤寿命の観点からシリコーン樹脂が優れている。

また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 1 μ m 以下のものが好ましい。平均粒子径が 1 μ m よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

【 0 0 7 1 】

(フルカラー画像現像方法)

また、本発明における導電性ブラシを用いた非磁性一成分現像方式において特定の円形度を持つフルカラー用トナーを用いて多数回の現像を順次行い、転写媒体上に順次重ねて転写していく非磁性一成分フルカラープロセスにおいて特にハーフトーンの均一再現性にその効果を有効に利用できる。

本発明のフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多

色現像装置によって、導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって感光体上に形成された各色に分割された静電潜像をそれぞれの色に対応する現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。

【 0 0 7 2 】

また本発明のフルカラー非磁性一成分画像形成方法とは、現像ローラ及び該現像ローラ上に供給する現像剤の層厚を均一に規制する現像ブレードを備えた複数の多色の現像装置によって、それぞれの色に対応した複数の感光体上に、各色に分割された静電潜像を導電性ブラシ帯電器及び露光装置によって形成し、対応する色の現像剤により順次現像し、転写媒体に転写する方法である。

この場合、感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式により現像することが好ましい。

また、感光体上の静電潜像と現像ローラを直接接触させて感光体よりも高速で現像ローラを回転させて現像することが好ましい。

【 0 0 7 3 】

(トナー製造例 1)

水	1 2 0 0 部
フタロシアニングリーン含水ケーキ (固形分 3 0 %)	2 0 0 部
カーボンブラック	

(P r i n t e x 3.5 デクサ製 :

DBP 吸油量 = 4 2 m l / 1 0 0 m g 、 p H = 9 . 5)	5 4 0 部
---	---------

以上をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂 A 1 2 0 0 部を加え、1 5 0 ° C で 3 0 分混練後、キシレン 1 0 0 0 部を加えさらに 1 時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、マスターバッチ顔料を得た。

【 0 0 7 4 】

ポリエステル樹脂 A	1 0 0 部
上記マスターバッチ	5 部
帯電制御樹脂 A	5 部

上記材料をミキサーで混合後、2 本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷

却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉碎機（I-2式ミル；日本ニューマチック工業社製）と旋回流による風力分級（DS分級機；日本ニューマチック工業社製）を行い、個数平均径 $5.2\mu\text{m}$ 、体積平均径 $6.5\mu\text{m}$ （ $D_v/D_n=1.3$ ）の黒色の着色粒子を得た。その際の単位時間当たりの粉碎処理量は $2.3\text{Kg}/\text{H}$ であった。

【0075】

水 600部

Pigment Yellow 17

含水ケーキ（固形分50%） 1200部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂A 1200部を加え、 150°C で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールで2回パスし、マスターバッチ顔料を得た。

【0076】

ポリエステル樹脂A 100部

上記マスターバッチ 5部

帯電制御樹脂A 5部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、個数平均径 $5.4\mu\text{m}$ 、体積平均径 $6.6\mu\text{m}$ （ $D_v/D_n=1.2$ ）のイエロー色の着色粒子を得た。その際の単位時間当たりの粉碎処理量は $2.3\text{Kg}/\text{H}$ であった。

【0077】

水 600部

Pigment Red 57

含水ケーキ（固形分50%） 1200部

以上をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂A 1200部を加え、 150°C で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロール

ミルで2回パスしマスターバッチ顔料を得た。

【0078】

ポリエステル樹脂A	100部
上記マスターバッチ	5部
帯電制御樹脂A	5部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い個数平均径 $5.2\mu\text{m}$ 、体積平均径 $6.8\mu\text{m}$ ($D_v/D_n=1.3$) マゼンタ色の着色粒子を得た。その際の単位時間当たりの粉碎処理量は $2.3\text{Kg}/\text{H}$ であった。

【0079】

水	600部
Pigment Blue 15:3	
含水ケーキ（固形分50%）	1200部

をフラッシャーでよく攪拌した。ここに、ポリエステル樹脂A 1200部を加え、 150°C で30分混練後、キシレン1000部を加えさらに1時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに3本ロールミルで2回パスしマスターバッチ顔料を得た。

【0080】

ポリエステル樹脂A	100部
上記マスターバッチ	3部
帯電制御樹脂A	5部

上記材料をミキサーで混合後、2本ロールミルで溶融混練し、混練物を圧延冷却した。その後、ブラック色の着色粒子製造例と同様に粉碎分級を行い、個数平均径 $5.9\mu\text{m}$ 、体積平均径 $6.9\mu\text{m}$ ($D_v/D_n=1.2$) のシアン色の着色粒子を得た。その際の単位時間当たりの粉碎処理量は $2.3\text{Kg}/\text{H}$ であった。

【0081】

（外添剤との混合と得られたトナーの評価）

得られた4色の着色粒子100重量部と外添剤として、疎水性シリカ（ワッカ

ー社HDK H2000) 1.0重量部、疎水性シリカ(日本アエロジル社 アエロジル RX-50) 1.0重量部、疎水性酸化チタン(テイカ社 MT-150AI) 0.5重量部をヘンシェルミキサーにより混合し、目開き100 μ mのメッシュを通過させ、粗大粒子や凝集物を取り除く事により電子写真用トナーT1を得た。

表1にその組合せと得られたトナーの各種画像評価機での評価結果を示す。

二成分系現像剤で画像評価する場合は、シリコーン樹脂により0.3 μ mの平均厚さでコーティングされた平均粒径50 μ mのフェライトキャリアを用い、キャリア100重量部に対し各色トナー5重量部を容器が転動して攪拌される型式のターブラーミキサーを用いて均一混合し帯電させて、現像剤を作成した。

【0082】

(トナー評価機)

得られたトナーは4色の現像部が非磁性一成分系現像剤を1つのベルト感光体に各色順次現像し、中間転写体に順次転写し、紙等に4色を一括転写する方式のフルカラーレーザープリンター イプシオ 5000(リコー社製、評価機Aとする)、4色用の非磁性一成分系の現像部と4色用の感光体を有し、転写紙等に順次転写するタンデム方式のフルカラーLEDプリンター GL8300(富士通社製、評価機Bとする)と二成分系現像剤を有する4色の現像部によって1つのドラム状感光体に各色現像し、中間転写体に順次転写し、転写紙等に4色のトナーを一括転写する方式のフルカラーレーザー複写機 イマジオカラー 2800(リコー社製、評価機Cとする)と、フルカラーレーザープリンター イプシオ 5000(リコー社製)を改造した非接触ACバイアス現像実験機(評価機Dとする)により評価した。評価機AとBの現像部は弾性体からなる現像ローラと層厚規制のステンレスブレードからなる非磁性一成分現像ユニットを搭載している。また、4種のすべての評価機は感光体上の静電潜像の極性と非磁性一成分現像剤の極性とが同一である反転現像方式である。

【0083】

(評価項目)

いずれの項目も5%画像面積の画像チャートを100000枚まで連続でラン

ニングした後、以下に述べる評価を行った。

1) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度をX-Rite (X-Rite社製) により測定。これを各色単独に5点測定し各色ごとに平均を求めた。

2) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター (X-Rite社製) により測定。

3) フィルミング

現像ローラ又は感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。○はフィルミングがなく、△はスジ上のフィルミングが見られ、×は全体的にフィルミングがある。

【0084】

4) 物性測定

4-1) 〔粒径〕

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンターTA II」を用い、アパーチャー径100 μ mで測定した。体積平均粒径及び個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

4-2) 〔帯電量〕

二成分現像剤の場合；現像剤6gを計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求める。トナー濃度は4.5～5.5重量％に調整する。

一成分トナーの場合；現像ローラ（スリーブ）上にトナーを搬送させ、各環境下での吸引トリボ測定法にて測定した。なお、高温高湿とは32℃80RH％で、低温低湿10℃30RH％である。

4-3) 樹脂負帯電制御剤の分散粒子径

トナーを超薄切片化し、酸化ルテニウムにより染色した後、日立製作所（株）社製透過型電子顕微鏡H-800で5000～20000倍に拡大した写真画像を用い、分散状態を観察した。

5) 透明性

90 mm/sec の定着速度で 160℃ にて、OHP シートでサンプルを作成した。これをヘイズ度メーター（スガ試験機械社）を用いて、透明性を測定した。ヘイズ度が 15% 以下のものを○、30% 未満のものを△、30% 以上を×と評価した。

6) 揮発分

20 メッシュパスに粉碎したサンプル 1.5～2.0 g を精秤し、150℃ の循環乾燥機（タバイ製）に 45 分間静置した後取り出し、乾燥残渣を精秤し下記計算式により求めた。

$$\text{揮発分 (\%)} = (1 - \text{乾燥残渣重量} / \text{サンプル重量}) \times 100$$

7) 生産性

上述にしたように、混練物をジェットミルによる衝突板方式の粉碎機（I-2 式ミル；日本ニューマチック工業社製）と旋回流による風力分級（DS 分級機；日本ニューマチック工業社製）を行い、体積平均径 $6.5 \mu\text{m}$ ($D_v / D_n = 1.5$ 以下) の着色粒子を得るよう調整し、その際の単位時間当たりの粉碎処理量 (Kg / H) を測定した。

2.0 (Kg / H) 以上かつ原材料の凝集や配管への付着がないものを○、2.0 (Kg / H) 未満又は原材料の凝集が発生したり、配管への固着が発生した場合は×とした。

【0085】

その他トナー製造例；

表 1 にまとめた。トナー粒径、帯電制御樹脂及びその添加量、結着樹脂以外は、実施例 1 と同様に各色のトナーを調製した。

実施例及び比較例の結果を表 1～表 4 にまとめた。

【0086】

【表 1】

ト No.	Dv	Dn	Dv/Dn	帯電 制御 樹脂	帯電制御 樹脂 添加量 重量部	結着樹脂	透明性	生産性
T1	6.5~6.9	5.2~5.9	1.2~1.3	A	3.00	ポリエステル A	○	○
T2	6.3~6.8	4.9~5.6	1.2~1.4	B	3.50	ポリエステル A	○	○
T3	6.5~6.9	4.3~5.1	1.3~1.5	A	5.00	ポリエステル B	○	○
T4	6.5~6.9	5.3~6.0	1.1~1.2	C	3.00	ポリエステル B	○	○
T5	6.3~6.8	4.9~5.6	1.2~1.4	A	2.50	ポリエステル A	○	○
T6	6.5~6.9	4.3~5.1	1.3~1.5	A	2.00	ポリエステル B	○	○
T7	6.5~6.9	5.3~6.0	1.1~1.2	D	2.00	ポリエステル B /ポリエステル A	○	○
T8	6.3~6.8	4.9~5.6	1.2~1.4	E	2.00	ポリエステル C	○	○
T9	6.5~6.9	5.5~6.1	1.1~1.3	F	1.50	ポリエステル A	△	×
T10	6.3~6.8	4.9~5.6	1.2~1.4	G	3.00	ポリエステル A	△	×
T11	6.5~6.9	4.3~5.1	1.3~1.5	G	2.50	ポリエステル B	△	×
T12	6.5~6.9	5.7~5.9	1.1~1.2	A	4.00	ポリエステル D	△	△
T13	6.3~6.8	4.9~5.6	1.2~1.4	A	0.08	ポリエステル B	○	○
T14	6.5~6.9	4.3~5.1	1.3~1.5	A	22.00	ポリエステル A	△	○

【 0 0 8 7 】

【表 2】

	トナーNo.	評価機	初期				
			帯電量(mC/Kg)		画像濃度	地汚れ	フィルミング
			高温高湿	低温低湿			
実施例1	T1	A	-23~-27	-25~-31	1.6~1.7	0.00	○
実施例2	T2	A	-21~-25	-27~-31	1.6~1.7	0.01	○
実施例3	T3	A	-28~-34	-32~-37	1.6~1.7	0.00	○
実施例4	T4	B	-26~-29	-34~-39	1.5~1.7	0.00	○
実施例5	T5	D	-21~-26	-27~-32	1.6~1.8	0.00	○
実施例6	T6	C	-29~-34	-34~-38	1.6~1.8	0.00	○
実施例7	T7	D	-23~-28	-28~-33	1.7~1.8	0.01	○
実施例8	T8	C	-25~-29	-31~-35	1.6~1.7	0.00	○
比較例1	T9	A	-17~-22	-23~-30	1.6~1.7	0.04	○
比較例2	T10	A	-18~-25	-30~-38	1.5~1.7	0.02	△
比較例3	T11	C	-22~-27	-28~-33	1.6~1.7	0.05	△
比較例4	T12	A	-27~-32	-40~-48	1.3~1.7	0.04	○
比較例5	T13	A	-6~-13	-12~-19	0.7~0.8	0.12	○
比較例6	T14	A	-40~-51	-61~-72	0.8~1.1	0.01	○

【 0 0 8 8 】

【表 3】

	1万枚後		画像濃度	地汚れ	フィルミング
	帯電量(mC/Kg)				
	高温高湿	低温低湿			
実施例1	-22~-28	-24~-28	1.6~1.7	0.00	○
実施例2	-23~-27	-29~-33	1.6~1.7	0.02	○
実施例3	-29~-33	-34~-38	1.5~1.7	0.00	○
実施例4	-22~-27	-29~-34	1.6~1.7	0.02	○
実施例5	-20~-24	-25~-29	1.7~1.8	0.00	○
実施例6	-31~-36	-36~-40	1.6~1.7	0.01	○
実施例7	-20~-26	-26~-32	1.7~1.8	0.02	○
実施例8	-24~-28	-30~-34	1.6~1.7	0.01	○
比較例1	-14~-19	-19~-26	1.3~1.4	0.35	○
比較例2	-15~-21	-33~-39	1.3~1.4	0.08	×
比較例3	-10~-18	-22~-29	1.0~1.5	0.12	×
比較例4	-22~-27	-36~-42	1.0~1.5	0.03	○
比較例5	-2~-8	-12~-20	0.7~0.8	0.15	○
比較例6	-38~-45	-53~-65	0.8~1.1	0.24	△

【0089】

【表 4】

	10万枚後					総合評価
	帯電量(mC/Kg)		画像濃度	地汚れ	フィルミング	
	高温高湿	低温低湿				
実施例1	-21~-25	-25~-29	1.6~1.7	0.01	○	○
実施例2	-20~-24	-26~-30	1.7~1.8	0.02	○	○
実施例3	-26~-31	-32~-36	1.6~1.7	0.01	○	○
実施例4	-20~-25	-27~-32	1.6~1.7	0.03	○	○
実施例5	-19~-24	-24~-29	1.7~1.8	0.02	○	○
実施例6	-24~-29	-30~-35	1.6~1.8	0.02	○	○
実施例7	-18~-24	-24~-29	1.7~1.8	0.02	○	○
実施例8	-20~-25	-29~-34	1.5~1.7	0.02	○	○
比較例1	-	-	-	-	-	×
比較例2	-	-	-	-	-	×
比較例3	-	-	-	-	-	×
比較例4	-20~-25	-30~-36	1.3~1.7	0.05	○	△
比較例5	-	-	-	-	-	×
比較例6	-	-	-	-	-	×

【0090】

【発明の効果】

本発明によれば、二成分及び一成分カラー現像方式のいずれの方式においても、従来より長期の連続プリント後、感光体、現像剤層厚規制部材や現像スリーブへのフィルミングがなく、トナーの帯電及び搬送を安定化し、初期画像と同等の画像濃度、高品位な出力画像を維持できる電子写真用トナーが得られる。また、連続使用における帯電の低下が少ないため、画像濃度の変動、低現像性、地汚れ、現像器内のトナー飛散などの問題がなく、発色性、色再現性の良い画像が得られる。このように長期の耐久性があるため、現像ユニット、感光体ユニットなどの長寿命化が達成でき、使用後発生するリサイクル物、廃棄物が従来より少なく

、ユーザーのそれらの作像ユニット交換の手間が少なくすることが可能になる。
さらにまた、トナーを混練、粉碎・分級する生産工程において、生産性の良好な
電子写真用トナーが得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に亘り使用してもトナーの帯電量及び搬送量が安定し、高画像濃度で地汚れが少ない高画像品質が得られる電子写真用トナーを提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂、着色剤及び負帯電制御剤を含む電子写真用トナーにおいて、該結着樹脂がポリエステル及び／又はポリオールであり、該負帯電制御剤が、揮発分が５％以下であり、かつスルホン酸塩基含有モノマー、電子吸引基を有する芳香族モノマー、並びにアクリル酸エステルモノマー及び／又はメタアクリル酸エステルモノマー及び／又は芳香族ビニルモノマーを構成単位として含有することを特徴とする電子写真用トナー。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
氏 名 株式会社リコー